



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b>  C08J 7/04, 7/12	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 90/01043 <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 8. Februar 1990 (08.02.90)	
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/CH89/00132 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 13. Juli 1989 (13.07.89)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 2779/88-6                      20. Juli 1988 (20.07.88)                      CH  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> TOMKA, Ivan [CH/CH]; Schützenmattstrasse 1, CH-5600 Lenzburg (CH). SCHMIDLIN, Stefan [CH/CH]; Bäckerstrasse 56, CH- 8004 Zürich (CH).  <b>(74) Anwalt:</b> DR. TROESCH AG; Walchestrass 19, CH-8035 Zürich (CH).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Pa- tent), GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent),		NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), SU, US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen und Erklärung.</i>	
<b>(54) Title:</b> A HYDROPHILIC POLYMER WITH INCREASED RESISTANCE TO HYDROPHILIC SOLVENTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> HYDROPHILES POLYMER MIT GEGENÜBER HYDROPHILEN LÖSUNGSMITTELN ERHÖHTER BESTÄNDIGKEIT  <b>(57) Abstract</b>  An aliphatic polyester with low water absorption is selected as a coating material for hydrophilic polymers like starch. The polyester can be degraded by bacteria or fungi. This polyester may, for example, be a polyhydroxycarbonic acid. It is dissolved and applied to the components, of starch, for instance, by one of the customary physical or chemical coating processes. Once the solvent has evaporated, a coating film is left on the surface. If the coating thickness is adequate, the starch thus treated can no longer dissolve or swell. Such combinations of coatings adhere poorly to one another. Improved adhesion may be achieved by various methods, e.g. by prior corona treatment of the surface for the starch and/or the addition of a solvent or swelling agent for the starch to the coating solution.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Als Beschichtungsmaterial für hydrophile Polymere, wie die Stärke, wird ein aliphatischer Polyester gewählt, der eine geringe Wasseraufnahme zeigt. Der Polyester ist durch Bakterien oder Pilze wieder abbaubar. Bei diesem Polyester handelt es sich beispielsweise um eine Polyhydroxycarbonsäure. Diese wird in Lösung gebracht und mit einer der üblichen physikalischen oder chemischen Beschichtungsmethoden auf die Formteile, beispielsweise aus Stärke, aufgetragen. Hat sich das Lösungsmittel verflüchtigt, so bleibt ein Beschichtungsfilm auf der Oberfläche zurück. Bei genügender Schichtdicke des Überzuges kann das Wasser die so behandelte Stärke nicht mehr anlösen oder anquellen. Solche Schichtkombinationen haften schlecht aneinander. Die Verbesserung der Haftung kann durch verschiedene Massnahmen erreicht werden, wie durch eine vorgängige Koronabehandlung der Stärkeoberfläche und/oder durch Zugabe eines Lösungs- oder Quellungsmittels für die Stärke zur Beschichtungslösung.			

- 1 -

Hydrophiles Polymer mit gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln erhöhter Beständigkeit

Die vorliegende Erfindung befasst sich mit einem hydrophilen Polymer mit gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln erhöhter Beständigkeit, mit einem Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit eines hydrophilen Polymers gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln, mit einem Verfahren zur Haftverbesserung zwischen einem hydrophilen Polymer und einer hydrophoben Beschichtung sowie mit einer Verwendung der Verfahren.

10

Hydrophile Polymere erlangen mehr und mehr Bedeutung als sogenannte "engineering plastics", d.h. für die Verwendung als sogenannte Kunststoffe. Dies vor allem deshalb, da es sich bei den hydrophilen Polymeren u.a. um Naturstoffe wie Stärke, Gelatine, Zellulose usw. handelt, die einerseits billig sind und andererseits die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen zu vermindern helfen. Hinzu kommt, dass sie als Naturprodukte in ihrer Verarbeitung physiologisch unbedenklich und biologisch leicht abbaubar sind.

20

Insbesondere die auf Naturstoffen aufgebauten hydrophilen Polymere haben den Nachteil, dass sie an ihrer Oberfläche aufgrund der Hydrophilie von hydrophilen Lösungsmitteln, wie Wasser und Lösungsmitteln ähnlicher Polarität wie Wasser, mehr oder weniger stark angelöst werden, resp. die Oberfläche aufquillt. Dies führt dazu, dass aus hydrophilen Polymeren her-

25

- 2 -

gestellte Formkörper, Folien usw., beispielsweise eine ungenügende Beständigkeit gegenüber Wasser besitzen. Dies äussert sich darin, dass die Wassersorptionskurve der Polymere einen sogenannten Inflexionspunkt durchläuft, d.h. die Aufnahme von  
5 "freiem Wasser" im Polymer übersteigt den Anteil an "gebundenem Wasser", was eben zur erwähnten Quellung führt.

10 Das Aufquellen oder Anlösen der Polymere, beispielsweise durch Wasser, ist derart nachteilig, dass der Einsatz der oben erwähnten, weitgehendst auf natürlicher Basis hergestellten Polymere stark eingeschränkt ist.

15

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, ein hydrophiles Polymer zu schaffen, ohne die oben erwähnten Nachteile, resp. ein Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von hydrophilen Polymeren gegenüber hydro-  
20 philen Lösungsmitteln vorzuschlagen.

Erfindungsgemäss wird die Aufgabe durch ein Polymer und ein Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 1  
25 oder 9 gelöst.

Vorgeschlagen wird ein hydrophiles Polymer, welches eine Beschichtung aus einem hydrophoben Material umfasst.

30

Vorgeschlagen werden insbesondere weitgehendst auf natürlicher Basis hergestellte hydrophile Polymere,

- 3 -

wie Stärke, plastifizierte Stärke, Gelatine, tierische oder pflanzliche Proteine, Zellulose, Derivate von Zellulose, Kohlehydrate, wie aber auch weitgehendst synthetisch hergestellte hydrophile Polymere, wie Vinylacetat, Acrylsäure, Polyester und Polyvinylpyrrolidin.

Insbesondere wird als hydrophiles Polymer plastifizierte Stärke vorgeschlagen, die durch Zuführen von mechanischer und/oder thermischer Energie hergestellt wird, wobei die Herstellung der im wesentlichen homogenen amorphen Masse, d.h. die Zufuhr der Energie zur Stärke, beispielsweise mittels eines Kneters erfolgen kann.

Alle aufgeführten Polymere werden entweder aus Rohstoffen der Natur auf bekannte Art und Weise gewonnen, resp. hergestellt oder aber nach bekannten Verfahren produziert.

Alle Polymere lassen sich nach mindestens einem der üblichen Verarbeitungsverfahren, wie beispielsweise durch Spritzguss, Extrusion usw. zu Formkörpern, Folien, Schläuchen usw. verarbeiten.

Die vorgeschlagenen hydrophilen Polymere weisen insbesondere gegenüber mindestens einem der nachfolgenden Lösungsmittel eine erhöhte Beständigkeit auf:

- Dimethylsulfoxid
- Wasser, kalt oder heiss
- Kalilauge

- 4 -

- Ammoniak (flüssig)
- Formamid
- wässrige Lösung von Kupfer-Aethylen-Diamin
- 1 : 1-Gemisch aus N-Aethylenpyridiniumchlorid mit
- 5 Dimethylsulfoxid
- Pyridin
- Dimethylformamid.

Als Beschichtungsmaterialien für die hydrophilen

10 Polymere, resp. für daraus hergestellte Formkörper, Folien u.dgl., eignen sich insbesondere solche Materialien, die eine geringe Aufnahme von hydrophoben Lösungsmitteln zeigen und sich zur Filmbildung eignen, d.h. deren Molekulargewicht über der Filmbildungs-

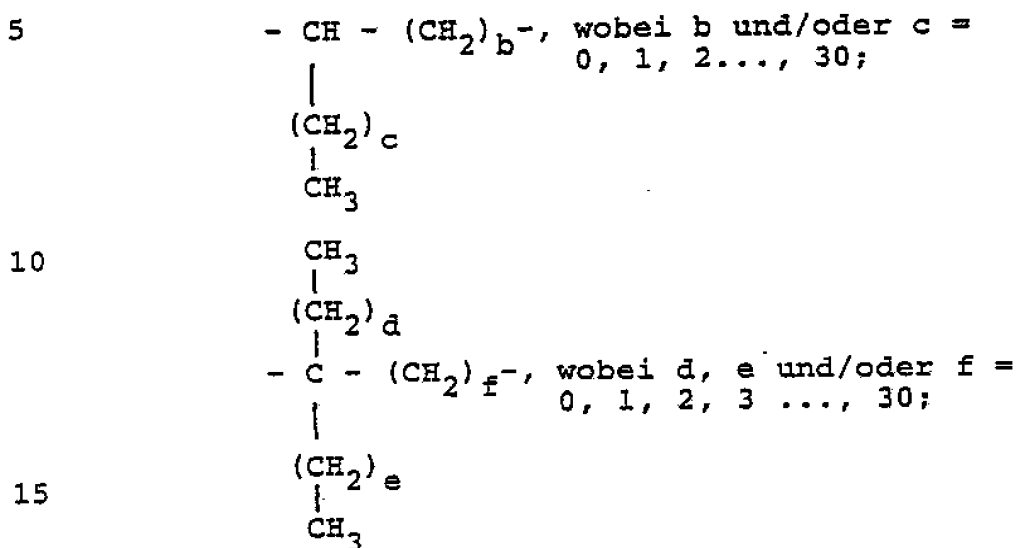
15 grenze liegt und einen mindestens nahezu dichten Film ergeben. Als Beschichtungsmaterialien eignen sich u.a. aliphatische Polyester, wie insbesondere Polyhydroxycarbonsäuren. Vorgeschlagen werden beispielsweise Polyhydroxycarbonsäuren, welche aus min-

20 destens einer Hydroxycarbonsäure der nachstehenden Formel

- 5 -



mit  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_a-$ , wobei  $a = 0, 1, 2, 3 \dots, 30$ ;



und  $\text{R}' = -\text{H}; -(\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3$ , wobei  $m = 0, 1, 2, 3 \dots, 30$ ;

20 gefertigt werden und/oder aus mindestens einem der entsprechenden Lactone.

Als besonders geeignet werden beispielsweise Polyglykolsäure, Polyhydroxybuttersäure, Polyhydroxypropionsäure, Polymilchsäure oder Polyhydroxyvaleriansäure vorgeschlagen oder deren Copolymerisate oder Mischungen. Vorgeschlagen werden auch natürliche Fette und Wachse, Paraffin, Zein, ein hydrophobes Protein, sowie Chitin. Die erwähnten Beispiele eignen sich insbesondere deshalb, da sie

25 einerseits eine geringe Wasserdampfdurchlässigkeit sowie eine geringe Quellbarkeit aufweisen und

30 trotzdem biologisch auf einfache Art und Weise, bei-

- 6 -

spielsweise mittels Bakterien und Pilzen des Erdreiches, abbaubar sind. Ein weiterer Vorteil der erwähnten Beispiele liegt auch darin, dass sie zum Teil sog. bakterielle Produkte sind, d.h. dass sie  
5 mittels biotechnologischer Methoden herstellbar sind.

Weiter wird ein Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von hydrophilen Polymeren, resp. von daraus hergestellten Formkörpern, Folien usw., gegenüber  
10 hydrophilen Lösungsmitteln, wie insbesondere Wasser, vorgeschlagen, indem das Polymer mindestens teilweise mit einem filmbildenden hydrophoben Material beschichtet wird.

15 Für das Beschichten der hydrophilen Polymere werden gemäss einer vorgeschlagenen Ausführungsvariante des erfindungsgemässen Verfahrens filmbildende Beschichtungsmaterialien vorgeschlagen, welche gut in einem hydrophoben Lösungsmittel, wie beispielsweise  
20 Chloroform oder Trichlorbenzol, lösbar sind. Die Applikation der Beschichtung auf das Polymer kann nun beispielsweise dadurch erreicht werden, dass ein kalter oder erwärmter Gegenstand, bestehend aus dem Polymer, in die Lösung getaucht wird. Bei  
25 der Entnahme bleibt ein Film auf dem Gegenstand zurück, der beispielsweise durch Abdampfen des Lösungsmittels erzeugt wird. Je nach erwünschter Filmdicke des hydrophoben Ueberzuges kann der Applikationsvorgang mehrmals wiederholt werden.

30

Das Auftragen der Lösung kann aber auch mittels der weiteren bekannten üblichen Applikationsmethoden,

- 7 -

wie u.a. Aufgiessen, Aufspritzen, beispielsweise mit einer Spritzpistole, Fluten, Walzen usw., erfolgen. Das Entfernen des Lösungsmittels erfolgt ebenfalls nach bekannter Manier, beispielsweise

5 durch Abdampfen mittels Wärme oder Strahlungseinwirkung. Die Filmbildung kann sich entweder durch reines Ausfällen des Beschichtungsmaterials ergeben oder aber, indem beispielsweise unter Einfluss der erwähnten Strahlung ein weiterer Molekularaufbau

10 oder eine Vernetzungsreaktion im Beschichtungsmaterial die Bildung eines wenigstens nahezu dichten filmartigen Ueberzuges ermöglicht.

Bei schlechter Löslichkeit des Beschichtungsmaterials, was insbesondere bei hochmolekularen Substanzen oft der Fall sein kann, wird weiter vorgeschlagen, den Auftrag auf das Polymer beispielsweise mittels einer Dispersion durchzuführen.

15

20 Eine weitere vorgeschlagene Möglichkeit besteht darin, dass man das Beschichtungsmaterial in Schmelze auf das Polymer aufträgt. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, dass ein Polymergegenstand in die Schmelze eingetaucht wird und das Beschichtungsmaterial nach Entfernen des Gegenstandes aus der

25 Schmelze unter Filmbildung erstarrt.

Insbesondere beim Beschichten von film- oder folienartigen Gegenständen aus hydrophilen Polymeren eignet

30 sich auch das Auftragen mittels Coextrusion, ein an sich bekanntes Applikationsverfahren.



- 8 -

Nach einem weiteren vorgeschlagenen Verfahren erfolgt die Beschichtung durch Applikation des Beschichtungsmaterials in Pulverform. Dafür kommen alle allgemein bekannten Applikationsverfahren, wie  
5 Wirbelsintern, elektrostatischer Auftrag usw., in Frage. Die Filmbildung kann dann entweder durch einfaches Schmelzen des Pulvers oder aber weiter durch Aufpolimerisation und/oder Vernetzung des Beschichtungsmaterials erfolgen.

10

Die erwähnten Applikationsverfahren sind nicht abschliessend aufgezählt, da auch weitere Verfahren, wie beispielsweise Elektrotauchverfahren, Auftrag von sog. High solids, Pasten usw., für das Auftragen  
15 der Beschichtungsmaterialien in Frage kommen.

Es hat sich gezeigt, dass Beschichtungen aus hydrophoben Materialien auf hydrophilen Polymeren in den meisten Fällen eine ungenügende bis schlechte Haftung aufweisen. Es wird daher zur Haftverbesserung  
20 der filmartigen Beschichtung weiter die Verwendung eines Haftvermittlers vorgeschlagen, welcher sowohl dem Polymer, resp. auf dessen Oberfläche, als auch dem Beschichtungsmaterial beigelegt werden kann.

25

Weiter wird vorgeschlagen, dass mindestens dem hydrophoben Material und/oder dessen Lösung vor dem Applizieren mindestens ein sogenannter Haftvermittler zugesetzt wird, welcher das Polymer während der Appli-  
30 kation wenigstens teilweise anlässt oder quillt oder aber chemisch mit dem Polymer reagiert. Durch die Zugabe des Haftvermittlers, wie beispielsweise von

- 9 -

Dimethylsulfoxid oder einem anderen Lösungs- oder Quellmittel, wie einem hydrophilen Lösungsmittel, wird das hydrophile Polymer an der Oberfläche angequollen und ermöglicht somit ein partielles Eindringen von Molekülketten des hydrophoben Materials in das Polymer oder umgekehrt.

Bei wiederholtem Auftragen des Beschichtungsmaterials, z.B. in Lösung gebracht, auf das hydrophile Polymer ist die Applikation eines Haftvermittlers nur gerade beim ersten Auftrag notwendig. Die nachfolgend erfolgende Erhöhung der Schichtdicke kann ohne die Zugabe eines Haftvermittlers erfolgen.

15 Zur Haftverbesserung muss nicht zwingend ein Haftvermittler verwendet werden, sondern gemäss einem weiter vorgeschlagenen Verfahren kann dies auch dadurch erreicht werden, dass vor der Beschichtung mindestens das Polymer, resp. die Oberfläche eines aus hydrophilem Polymer hergestellten Gegenstandes 20 mittels einer Koronabehandlung einer Elektronen- und/oder Ioneneinwirkung ausgesetzt wird, wodurch das Polymer im wesentlichen an seiner Oberfläche physikalisch und/oder chemisch aktiviert wird. Bei 25 der Koronabehandlung zur Erhöhung der Haftung handelt es sich um ein allgemein bekanntes Verfahren, für welches ein Hochspannungsgenerator und eine Elektrodenanordnung verwendet werden. Für die Intensität der Koronabehandlung massgebend sind insbesondere der Elektrodenabstand zwischen dem Gegenstand und der Elektrode, die Dauer der Behandlung 30 wie auch die Leistung des Generators. Der Unter-

- 10 -

schied von einer behandelten zu einer unbehandelten Oberfläche des hydrophilen Polymers kann durch Ausstreuen eines Pulvergemisches von Bleioxid mit Schwefel, vorzugsweise im Verhältnis von ca. 2 : 1, und anschliessendem Abschütteln leicht sichtbar gemacht werden. Da der Koronaeffekt nach Stunden bis 5 Tagen abklingt, sollte die Beschichtung mit dem hydrophoben Material in nützlicher Frist erfolgen.

10 Im Prinzip kann bei Zuhilfenahme der Koronabehandlung des Polymers auf einen Haftvermittler verzichtet werden, jedoch ist auch eine Kombination der verschiedenen Verfahren zur Verbesserung der Haftung möglich.

15 Die erfindungsgemäss beschriebenen Verfahren eignen sich ganz allgemein zur Haftverbesserung zwischen einem im wesentlichen hydrophilen Polymer und irgendeinem im wesentlichen hydrophoben Beschichtungs-  
20 material.

Die vorab erfindungsgemäss beschriebenen Verfahren eignen sich insbesondere auch für das Einstellen der Angriffsgeschwindigkeit eines hydrophilen Lösungsmittels auf ein hydrophiles Polymer durch die 25 Wahl der Schichtdicke und/oder des Molekulargewichtes des hydrophoben Materials sowie der kristallinen Anteile und/oder der chemischen Zusammensetzung dieses Materials. Bei geringer Schichtdicke, resp. 30 bei geringer Dichte des Ueberzuges infolge tieferen Molekulargewichtes des hydrophoben Materials, resp. fehlender Vernetzung, erfolgt der Angriff eines

- 11 -

hydrophilen Lösungsmittels, wie beispielsweise von Wasser, schneller, resp. wird das hydrophile Polymer schneller, teilweise oder ganz aufgelöst als bei Applikation einer grösseren Schichtdicke, bzw. einer grösseren Dichte des Ueberzuges.

Alle vorab vorgeschlagenen erfindungsgemässen Polymere und Verfahren beschränken sich nicht nur auf hydrophile Polymere, welche gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln ungenügende Beständigkeit aufweisen, sondern sind auch auf Polymere zu beziehen, die eine relativ geringe Aufnahme eines hydrophilen Lösungsmittels aufweisen. Beispielsweise kann auch ein Polyamid beschichtet werden, um die Wasseraufnahme zu verhindern. Dasselbe gilt auch für den hydrophoben Ueberzug, welcher nicht beschränkt bleibt auf Materialien, die eine Aufnahme oder Löslichkeit in hydrophilen Lösungsmitteln gänzlich ausschliessen. Es sind beispielsweise auch auf thermoplastischen oder duroplastischen Polymeren basierende Ueberzüge durchaus verwendbar, welche beispielsweise geringe Wasseraufnahme aufweisen, allerdings nicht derart, dass das zu schützende hydrophile Polymer dadurch geschädigt wird.

Die nachfolgend angeführten erfindungsgemässen Beispiele zeigen mögliche Varianten der Beschichtung eines hydrophilen Polymers mit einem hydrophoben Material.

Die Beispiele werden unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren beschrieben.

Dabei zeigen:

- Fig. 1 eine Prinzipskizze einer Anlage zur Koronabehandlung der Oberfläche hydrophiler Polymere,
- Fig. 2 die Elektrodenanordnung gemäss Fig. 1 im Längsquerschnitt,
- Fig. 3 die Geometrie eines Probekörpers im Massstab 1 : 1, welcher für die Durchführung der Beispiele verwendet wurde,
- Fig. 4 die Resultate der Haftverbesserung bei Koronavorbehandlung des Probekörpers in Tabellenform,
- Fig. 5 eine Testanordnung zum Messen der Wasserbeständigkeit des Probekörpers,
- Fig. 6 drei Probekörper mit unterschiedlicher Wasserbeständigkeit nach Durchführung des Beständigkeitstests,
- Fig. 7 eine Prinzipskizze einer Anordnung zur Durchführung des Hafttests,
- Fig. 8 die Resultate der Haftverbesserung bei Verwendung eines Haftvermittlers in Tabellenform,

- 13 -

- Fig. 9 ein Wärmeflussdiagramm der in den Beispielen verwendeten Polyhydroxybuttersäure,
- 5 Fig. 10 ein Wärmeflussdiagramm eines in einem weiteren Beispiel verwendeten Beschichtungsmaterials und
- 10 Fig. 11 die Resultate in Tabellenform der Messung der Wasserbeständigkeit der Beschichtung des weiteren Beispiels bei unterschiedlicher Schichtdicke.
- 15 Erstes Beispiel:
- Beschichtung von Stärke mit Polyhydroxybuttersäure durch Koronabehandlung der Stärke
- 20 a) Lagerung der Stärkeformteile - resp. Stärkeproben: Obwohl die unbeschichteten Stärkeproben wasserempfindlich sind, werden diese bei Raumtemperatur und normaler Raumluftheuchtigkeit gelagert. Sie verändern sich in dieser Umgebung nicht.
- 25 b) Reinigung der Proben: Ist die Stärkeoberfläche fettig oder sonst verschmutzt, so muss diese vor der Behandlung gereinigt werden. Im wesentlichen wird dadurch die Haftung verbessert. Die Reini-

- 14 -

gung geschieht mit Aceton oder einem anderen  
fettlösenden Lösungsmittel. Da die Stärkekörper  
unter dem Einfluss des Acetons schnell spröde  
werden, muss daher vorsichtig vorgegangen werden.  
5 Nach der Reinigung werden einige Minuten gewar-  
tet, bis das Aceton vollständig abgedampft ist  
(Riechprobe mit der Nase).

Jetzt kann die Stärkeprobe vorbehandelt werden.  
10 Es muss darauf geachtet werden, dass beim Han-  
tieren mit den Stärkeproben die gereinigte Ober-  
fläche nicht mehr berührt wird.

c) Koronabehandlung: Die beispielsweise für die Ko-  
15 ronabehandlung verwendete Apparatur ist eine La-  
boreinrichtung der Firma SOFTAL Electronic GmbH,  
Hamburg, BRD. Die Anlage ist in Fig. 1 skizziert.  
Verwendet wird ein Hochspannungsgenerator vom  
Typ 3003.

20 Ein Hochspannungsgenerator 1 ist mit einer Elek-  
trodenanordnung, bestehend aus einer Elektrode 3  
und einer Gegenelektrode 5, verbunden. Die Gegen-  
elektrode 5 ist auf Rollen gelagert und trans-  
25 versal gegenüber der Elektrode 3 verschiebbar.  
Zwischen den beiden Elektroden 3 und 5 werden  
die Stärketeile, resp. Proben 7 angeordnet. Die  
Elektrode 3 ist auf einem Schutzgehäuse 9 ange-  
bracht, welches durch vier Nivellierschrauben 11  
30 in seiner Höhe verändert werden kann und dadurch  
auch der Abstand zwischen den beiden Elektroden  
3 und 5. Die Gegenelektrode 5 kann durch einen

- 15 -

Elektromotor 13 mit Wickelspule transversal zur Elektrode 3 bewegt werden. Weiter ist die Elektrode 3 mit einer Absauganlage 15 verbunden, zum Absaugen von Ozon.

5

Für die Behandlung der Stärke werden drei Parameter variiert. Es sind dies:

10

1. Elektrodenabstand zwischen Probe und Elektrode,
2. Dauer der Koronabehandlung,
3. vier Leistungsstufen des Generators (0,1 - 0,5 kW).

15

Die Koronabehandlung und die nachfolgende Beschichtung werden beispielsweise unter Zuhilfenahme von Stärketestkörpern oder Proben gemäss Fig. 3 durchgeführt. Der Probekörper in Fig. 3 ist im Massstab 1 : 1 dargestellt, wobei die angeführten Masszahlen in mm angegeben sind.

20

Die gewählten Zeiten, Leistungsstufen sowie die Elektrodenabstände sind aus Fig. 4 ersichtlich, in welcher Resultate betreffend Haftverbesserung mit Koronabehandlung tabellarisch aufgeführt sind.

25

d) Vorgehen bei der Koronabehandlung: Diese wird unter Bezugnahme auf die Fig. 1 und 2 nachfolgend beschrieben:

30



- 16 -

1. Die Stärkeproben 7 werden gereinigt mit Doppel-  
klebeband auf die Gegenelektrode 5, einer Alu-  
miniumplatte, die die Masse darstellt, geklebt.  
Diese Klebung dient zur Fixierung sowie für  
5 die Einhaltung der Planparallelität zur Elek-  
trode 3. Damit ist ein definitiver Abstand  $d$   
zwischen Probe 7 und Elektrode 3 gewährlei-  
stet.
- 10 2. Der Elektrodenabstand wird genau eingestellt,  
wie in Fig. 2 dargestellt. Fig. 2 zeigt die  
Elektrodenanordnung im Längsquerschnitt. Zwi-  
schen der Elektrode 3 und der Gegenelektrode 5  
sind auf letzterer die Stärkeproben 7 ange-  
15 ordnet. Unterhalb der Elektrode 3 ist ein sog.  
Dielektrikum 8 auf dieser aufgebracht. Als  
Abstand  $d$  wird nun die Distanz zwischen dem  
Dielektrikum 8 und der Probe 7 bezeichnet.
- 20 3. Die Ozonabsaugung 15 wird eingeschaltet.
4. Der Motor 13 für die Transversalbewegung der  
Aluminiumplatte 5 mit der Probe 7 darauf wird  
in Gang gebracht. (Es ist auch möglich, die  
25 Probe überhaupt nicht zu bewegen und die Be-  
handlungszeit zu variieren. Bei dieser Mög-  
lichkeit entfällt der nachfolgende Punkt 5.)
5. Sofort wird der Generator auf höchster Lei-  
30 stungsstufe eingeschaltet und nach dem Durch-  
ziehen der Probe 7 unter der Elektrode 3 hin-  
durch wieder abgeschaltet.

- 17 -

6. Die Probe 7 wird, ohne die Oberfläche zu be-  
rühren, für die nachfolgende Beschichtung bei-  
seitegelegt. Da der Koronaeffekt nach einigen  
Stunden bis Tagen abklingt, sollte die Probe  
5 in nützlicher Frist beschichtet werden.

e) Beschichtung: Die Beschichtungslösung besteht  
aus zwischen 1% bis 15% Polyhydroxybuttersäure,  
gelöst in Chloroform. Für die Messung der Haft-  
10 verbesserung mit der Koronabehandlung gemäss der  
Tabelle in Fig. 4 wird eine 5%ige Polyhydroxy-  
buttersäurelösung verwendet. Das Molekularge-  
wicht der Polyhydroxybuttersäure beträgt bei die-  
sem Beispiel ca. 410'000.

15 Die im vorliegenden Beispiel verwendete Poly-  
hydroxybuttersäure ist im beigefügten Wärmefluss-  
diagramm in Fig. 9 näher charakterisiert.

20 Fig. 9 stellt ein Wärmeflussdiagramm des in den  
Beispielen 1 und 2 verwendeten PHB-Präparates  
dar. Die Aufnahme stammt aus einem kommerziel-  
len Wärmeflussmessgerät (DSC = Differential  
scanning calorimetry) der Firma Perkin Elmer.  
25 Dieses PHB weist bei ca. 5°C eine endotherme  
Glasumwandlung 30, bei ca. 52°C eine exotherme  
Rekristallisationsumwandlung 31 und bei ca. 176°C  
eine endotherme Schmelzumwandlung auf.

30 Die benötigte Wärmemenge bei der Glasumwand-  
lung 30 ist wesentlich kleiner als bei der  
Schmelzumwandlung 32, woraus entnommen werden

- 18 -

kann, dass es sich bei diesem PHB-Präparat um ein hochkristallines Polymer handelt.

5 In bezug auf Polyhydroxybuttersäure können aber auch Molekulargewichte von ca. 300'000 bis einige Millionen verwendet werden. Bei anderen verwendeten Beschichtungsmaterialien sind auch kleinere Molekulargewichte von beispielsweise 50'000 möglich. Wesentlich ist insbesondere die Filmbil-

10 dungsgrenze des verwendeten Beschichtungsmaterials.

Im vorliegenden Beispiel wird eine Tauchapparat-  
ratur verwendet, um die Proben zu beschichten.  
15 Die Probekörper werden mit einer Geschwindigkeit von beispielsweise ca. 7 cm/sec in die Beschichtungslösung eingetaucht und wieder herausgezogen. Die Verweilzeit der Probekörper in der Lösung ist durch Ein- und Ausschalten eines  
20 beispielsweise verwendeten Tauchmechanismus' beliebig wählbar. Im vorliegenden Beispiel werden die mit Korona vorbehandelten Proben nur rasch getaucht und anschliessend sofort wieder aus der Lösung herausgezogen.

25

f) Trocknung: Sind mehrere Tauchvorgänge notwendig, so sollte zwischen den Tauchvorgängen jeweils gewartet werden, bis der gebildete Film getrocknet ist.

30

Die Trocknung, d.h. das Wegdampfen des Lösungsmittels, erfolgt beispielsweise an der Luft bei

- 19 -

Raumtemperatur. Um eine gut wasserbeständige Schicht zu erhalten, wird die Probe beispielsweise dreimal mit einer 5%igen Polyhydroxybuttersäurelösung beschichtet. Nach jedem Tauchvorgang werden mindestens 10 Minuten gewartet, bis die Schicht trocken ist.

g) Testen der Wasserbeständigkeit: Um die Wasserbeständigkeit der Beschichtung auf der Stärfloberfläche zu prüfen, wird der nachfolgende Test mit Bezug auf die Fig. 5 und 6 vorgeschlagen.

Auf die getrockneten Stärfkörper 7 werden kleine Ringe 17 gelegt. Ins Innere des Ringes wird wässrige Jod-Kalium-Iodidlösung gefüllt. Je nach Wasserbeständigkeit der Schicht quillt die Stärke gegebenenfalls an, und es bilden sich Risse in der Schicht. Dort dringt die Testlösung mit dem Jod schnell ein, und es bilden sich kleine blaue, deutlich sichtbare Risse, wie in Fig. 6b gezeigt.

Wird über eine längere Zeit getestet, so muss dafür gesorgt werden, dass das Wasser nicht verdunstet. Im Falle eines wasserdichten Films wird sich lediglich die Filmoberfläche durch das Jod leicht gelb verfärben. Es ist aber keine Blaufärbung sichtbar, wie in Fig. 6a dargestellt.

Der Testkörper gemäss Fig. 6c zeigt eine schlechte Wasserbeständigkeit, resp. eine deutliche Blaufärbung.

- 20 -

Falls die Proben den Wassertest beispielsweise nach 48 Stunden Dauer bestanden haben, sich also keine Blauverfärbung zeigt, so werden die Proben auf die Haftfestigkeit der Schicht hin geprüft.

5

- h) Testen der Haftfestigkeit: Um die Haftfestigkeit der Beschichtung zu messen, wird folgender Test unter Bezug auf Fig. 7 vorgeschlagen:

10

Die zu prüfende Schicht auf der Stärke 7 wird ein wenig mit einem scharfen Messer von der unbehandelten Stärkeoberfläche gelöst. Dadurch wird ermöglicht, dass eine Klemme 25 an die zum Teil abgelöste Schicht 23 angebracht werden kann.

15

Der Probekörper 7 wird in eine Halterung 21 eingespannt. An die Klemme 25 kann nun ein Behälter 29, verbunden über einen Draht 27, angebracht werden. In diesen Behälter 29 lassen sich Gewichte einfüllen. Diese dienen dazu, die Haftfestigkeit der Schicht 23 mit dem aufgelegten Gewicht zu korrelieren. Die Haftfestigkeit wird dann überschritten, wenn die Gewichtskraft, die an der Klemme 25 auf die Schicht wirkt, dazu führt, dass sich die Schicht ohne weitere Gewichts-  
gabe und ohne äusseren Einfluss ablöst.

25

30

Wenn die Haftverbesserungsbehandlung Erfolg hat, muss ein Gewichtsunterschied zwischen behandelter und unbehandelter Probe messbar sein. Die Resultate des Haftfestigkeitstests finden sich in der Tabelle gemäss Fig. 4. Dabei ist zu be-

- 21 -

merken, dass alle Beschichtungen gleich sind und der Schichtauftrag jeweils innerhalb nahezu gleichen Zeitabschnitten nach der Koronabehandlung erfolgte. Aus dieser Tabelle gemäss Fig. 4 wird  
5 ersichtlich, dass mit einer Koronabehandlung die Haftfestigkeit des hydrophoben Polymers, wie der Stärke, stark gesteigert werden kann.

Zweites Beispiel:

10

Beschichtung von Stärke mit Polyhydroxybuttersäure unter Verwendung von Dimethylsulfoxid als Haftvermittler

15 Die Stärkeproben für dieses Beispiel werden bis und mit Punkt b) des vorangegangenen Beispiels gleich behandelt.

Punkte c) und d) entfallen, d.h. auf die Koronabehandlung kann verzichtet werden. Diese beiden  
20 Punkte werden durch den nachfolgenden Punkt i) ersetzt.

i) Vorbehandlung der Stärke mit einer Haftverbesserungslösung: Dimethylsulfoxid oder kurz DMSO  
25 genannt, gilt als ein Quellungs- und Lösungsmittel für die Stärke. Gibt man einer gewöhnlichen 1% bis 15%igen Polyhydroxybuttersäurelösung beispielsweise 0,1% bis 10% DMSO hinzu und be-  
30 schichtet man die Stärkeoberfläche damit, so erzielt man eine starke Haftverbesserung. Im vorliegenden Beispiel wird die Probe mit 0,5%, 1%

- 22 -

- und 3% DMSO in einer 3%igen Polyhydroxybuttersäure-Chloroformlösung beschichtet. Für die Polyhydroxybuttersäurelösung kann statt Chloroform ein anderes geeignetes Lösungsmittel, wie beispielsweise Trichlorbenzol, verwendet werden.
- 5 Ebenso kann statt DMSO ein anderes Lösungsmittel für Stärke, wie beispielsweise Pyridin als Haftvermittler, verwendet werden.
- 10 Ein möglicher Parameter stellt hier die Zeit dar, in der die Probe in der DMSO-Polyhydroxybuttersäurelösung bleibt, bevor sie wieder herausgezogen wird. Im vorliegenden Beispiel werden Eintauchzeiten von 1 und 30 sec gewählt. Dabei wird
- 15 nur ein Teil der Probe beschichtet. Nach dieser ersten Beschichtung wird die Probe 24 Stunden getrocknet. Danach kann bei Punkt f) des vorherigen Beispiels weitergefahren werden, d.h. weiteres Beschichten unter Verwendung von haftvermittlerfreier Lösung. Im vorliegenden Beispiel
- 20 wird noch zweimal je eine Schicht auf die Probe aufgetragen.
- 25 Die genauen Angaben sowie die Resultate des Wasser- und Haftfestigkeitstests sind in der Tabelle gemäss Fig. 8 zu finden. Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, ist eine deutliche Steigerung der Haftfestigkeit zwischen behandelten und unbehandelten Stärkeformkörpern zu beobachten.
- 30 Die Wasserbeständigkeit hält mindestens 24 Stunden, ohne sichtbare Veränderung der Oberfläche, an.

Drittes Beispiel:

5     Einstellen der Beständigkeit von Stärke gegenüber  
von Wasser durch die Wahl der Schichtdicke der Be-  
schichtung

In diesem Beispiel wird als neues Beschichtungs-  
material ein Copolymer von Polyhydroxybuttersäure  
(PHB) mit Polyhydroxyvaleriansäure (PHV) im Ver-  
10     hältnis von 4 zu 1 verwendet. Als Trägermaterial  
dient wiederum Stärke - das gleiche Material wie  
in den Beispielen 1 und 2.

Das Wärmeflussdiagramm gemäss Fig. 10, das analog  
15     zu Fig. 9 erstellt wurde, charakterisiert das Co-  
polymer PHB/PHV. Bei ca. 3°C ist eine endotherme  
Glasumwandlung 35, bei ca. 74°C ist eine exotherme  
Rekristallisation 36 und bei ca. 125°C eine endo-  
therme Schmelzumwandlung sichtbar. Es ist nun zu  
20     beachten, dass die Glasumwandlung 35 im Verhältnis  
zur Schmelzumwandlung 37 nicht mehr so klein ist  
wie in Fig. 9, was auf eine geringere Kristallini-  
tät des Copolymers in bezug zum reinen PHB hinweist.  
Eine Folge davon ist z.B. eine leicht verbesserte  
25     Löslichkeit des Beschichtungsmaterials in Chloro-  
form.

Im vorliegenden Beispiel wird untersucht, welchen  
Einfluss die Schichtdicke des Beschichtungsmate-  
30     rials auf die Wasserbeständigkeit der beschichte-  
ten Stärke aufweist. Dies wird im vorliegenden Bei-  
spiel dahingehend untersucht, dass die zu beschich-



- 24 -

tende Stärke einerseits ein-, zwei- oder dreimal in die Beschichtungslösung eingetaucht wird und andererseits drei verschiedene Konzentrationen des Beschichtungsmaterials in der Beschichtungslösung gewählt werden.

Zur besseren Verdeutlichung des Einflusses der Schichtdicke auf die Wasserbeständigkeit wird auf die in den Beispielen 1 und 2 durchgeführten Massnahmen zur Haftverbesserung der Beschichtung auf der Stärke verzichtet. Die nicht koronabehandelten Stärkeprüfkörper werden ein-, zwei- oder dreimal in die Tauchlösung eingetaucht, welche eine 1%ige, 3%ige oder 5%ige PHB/PHV-Lösung in Chloroform darstellt. Anschliessend werden die beschichteten Prüfkörper, wie in den vorherigen Beispielen angeführt, getrocknet, resp. das Lösungsmittel verdampft. Die nun trockenen beschichteten Prüfkörper werden dem im Beispiel 1 beschriebenen Wassertest unterzogen. Die Resultate der verschiedenen Wassertests sind in der Tabelle gemäss Fig. 11 zusammengefasst. Dabei wird deutlich sichtbar, dass die Wasserbeständigkeit mit zunehmender Schichtdicke der Beschichtung zunimmt. Die Schichtdicke wird einerseits durch die Anzahl der Tauchvorgänge der Stärke in der Tauchlösung beeinflusst und andererseits durch die Konzentration des Beschichtungsmaterials in der Tauchlösung.

Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass der Zugang des Wassers zum Trägermaterial mit steigender Lösungskonzentration und zunehmender Anzahl Tauchvorgänge

- 25 -

stärker behindert wird, somit die Wasserbeständigkeit der Stärke, resp. die Angriffsgeschwindigkeit des Wassers auf die Stärke individuell eingestellt werden kann.

5

Die drei vorliegend gewählten Beispiele 1 bis 3 sind mit Formkörpern aus irgendeinem anderen hydrophilen Polymer als Stärke auf dieselbe Art und Weise durchführbar. Als Beschichtungsmaterialien

10 kommen nebst der beispielsweise verwendeten Polyhydroxybuttersäure resp. den Copolymeren im wesentlichen alle aliphatischen Polyester, wie insbesondere solche auf Basis von Polyhydroxycarbonsäuren, in Frage. Auch die verwendeten Lösungsmittel,  
15 Haftvermittler, Applikationsbedingungen usw. können in x-beliebiger Art und Weise variiert und verändert werden.

Insbesondere bei der Koronabehandlung ist weiter  
20 anzuführen, dass die in Fig. 1 dargestellte Anlage eine Laboranlage ist, welche sich insbesondere für die Koronabehandlung von Prüfkörpern eignet. Bei der Koronabehandlung von nicht planaren Gegenständen, wie beispielsweise Hohlkörpern, muss die Elek-  
25 trodenanordnung selbstverständlich anders gewählt werden. Im Falle von Hohlkörpern beispielsweise wird nicht, wie dargestellt, eine plattenförmige Elektrode gewählt, sondern eine in den Hohlkörper einführbare punkt- oder stabförmige Elektrode.

- 26 -

Zugezogene Schriften:

- J. Branddrup, Polymer Handbook, J. Wiley & Sons,  
2. ed., N.Y.
- Donovan J.W. (1979), Biopolymers 18 : 263
- J. Hansmann, Oberflächenbehandlung Methoden zur  
Haftverbesserung. Papier und Kunstst.-Verarb.,  
4 u. 7, 1981
- E. Husemann und E. Siefert, Makrom. Chemie. 128,  
288 (1969)
- B. Vergnes, J.P. Villemaire, Rheological behaviour  
of low moisture molten maize starch, Rheol. acta:  
570-576 (1987)
- Winnacker, Kuchler, Chemische Technologie, 4. Aufl.,  
Carl Hanser Verlag, 1986
- The theory and practice of corona treatment for  
improving adhesion, Tappi, Vol. 65, No. 8, 1982

- 27 -

Patentansprüche:

1. Hydrophiles Polymer mit gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln erhöhter Beständigkeit, gekennzeichnet durch eine Beschichtung aus einem hydrophoben Material.
- 5
2. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, im wesentlichen bestehend aus mindestens einem der nachfolgenden Materialien:
- 10
- Stärke
  - plastifizierte Stärke
  - Gelatine
  - einem tierischen oder pflanzlichen Protein
  - 15 - einem Derivat eines Proteins
  - Zellulose
  - einem Derivat der Zellulose
  - einem Kohlehydrat
  - Vinylacetat
  - 20 - Acrylsäurepolymer
  - Polyvinylpyrrolidon.
3. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, im wesentlichen bestehend aus plastifizierter Stärke, welche durch Zuführen von mechanischer und/oder thermischer Energie hergestellt wird.
- 25

- 28 -

4. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 1, 2 oder 3, mit erhöhter Beständigkeit gegenüber mindestens einem der nachfolgenden Lösungsmittel:

5

- Dimethylsulfoxid

- Wasser

- heisses Wasser

- Kalilauge

10

- Ammoniak

- Chloralhydrat

- Formamid

- wässrige Lösung von Kupfer-Aethylen-Diamin

- im wesentlichen ein 1 : 1-Gemisch aus N-Aethylen-

15

pyridiniumchlorid und Dimethylsulfoxid

- Pyridin

- Dimethylformamid.

20

5. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, im wesentlichen umfassend eine Beschichtung, bestehend aus mindestens einem aliphatischen Polyester.

25

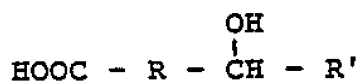
6. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mindestens eine Polyhydroxycarbonsäure umfasst.

30

7. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der An-

sprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mindestens eine Polyhydroxycarbonsäure umfasst, hergestellt aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure der nachstehenden Formel:

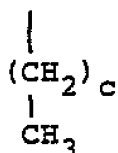
5



mit  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_a-$ , wobei  $a = 0, 1, 2, 3 \dots, 30$ ;

10

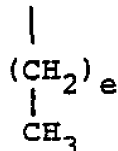
$-\text{CH} - (\text{CH}_2)_b-$ , wobei  $b$  und/oder  $c = 0, 1, 2 \dots, 30$ ;



15

$-\text{C} - (\text{CH}_2)_f-$ , wobei  $d, e$  und/oder  $f = 0, 1, 2, 3 \dots, 30$ ;

20



und  $\text{R}' = -\text{H}; -(\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3$ , wobei  $m = 0, 1, 2, 3 \dots, 30$ ;

25

und/oder hergestellt aus mindestens einem entsprechenden Lacton.

30

8. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, im wesentlichen umfassend eine Beschichtung aus mindestens einem der nachfolgenden Materialien:

- 30. -

- Polyglykolsäure
  - Polyhydroxybuttersäure
  - Polyhydroxypropionsäure
  - Polymilchsäure
  - 5 - Polyhydroxyvaleriansäure
- und/oder einem Copolymer davon.
9. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
- 10 Beschichtung mindestens einen der folgenden Stoffe umfasst:
- Zein, ein hydrophobes Protein
  - Chitin
  - 15 - natürliche Fette und/oder Wachse
  - Paraffin
10. Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit eines hydrophilen Polymers gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer
- 20 mindestens teilweise mittels eines filmbildenden hydrophoben Materials beschichtet wird.
11. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem
- 25 der Ansprüche, wie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material in einem Lösungsmittel, welches im wesentlichen nur das hydrophobe Material löst, nicht aber das zu beschichtende Material, in Lösung gebracht wird und anschließend entweder durch Tauchen des Polymers in
- 30 die Lösung, oder durch Aufspritzen, oder durch Giessen, oder durch Fluten, oder durch Aufwalzen

- 31 -

auf das Polymer aufgetragen wird, um dann, nach Entfernen des Lösungsmittels, einen mindestens nahezu dichten filmartigen Ueberzug zu bilden.

- 5 12. Hydrophiles Polymer, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material in Chloroform und/oder Trichlorbenzol gelöst wird.
- 10 13. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material in dispergierter Form auf das Polymer aufgetragen wird.
- 15 14. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material in Schmelze gebracht auf das Polymer aufextrudiert wird oder
- 20 dass die Beschichtung des Polymers durch Coextrusion von Polymer und hydrophobem Material erfolgt.
- 25 15. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material, in Pulverform gebracht, mittels Wirbels intern oder elektrostatisch auf dem Polymer aufgetragen wird und anschliessend die Filmbildung unter Einfluss von Wärme und/oder Strahlung erfolgt.
- 30 16. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 10 bis



- 32 -

15, dadurch gekennzeichnet, dass zur Haftverbesserung zwischen Polymer und Beschichtung ein Haftvermittler verwendet wird.

- 5 17. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zur Haftverbesserung der filmartigen Beschichtung mindestens dem hydrophoben Material und/oder dessen Lösung vor dem  
10 Beschichten ein Haftvermittler zugesetzt wird, welcher das Polymer wenigstens teilweise anlässt oder quillt oder welcher chemisch mit dem Polymer reagiert.

- 15 18. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftvermittler Dimethylsulfoxid verwendet wird.

- 20 19. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche, wie nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass zur Haftverbesserung der filmartigen Beschichtung vor Auftrag der Beschichtung mindestens das Polymer mittels einer Koronabehandlung einer Elektronen- und/oder Ionen-  
25 einwirkung ausgesetzt wird, wodurch das Polymer im wesentlichen auf seiner Oberfläche physikalisch und/oder chemisch aktiviert wird.

- 30 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18 und nach Anspruch 19.

- 33 -

21. Verfahren zur Haftverbesserung zwischen einem hydrophilen Polymer und einer hydrophoben Beschichtung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 20.

5

22. Verwendung des Verfahrens, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 21, für das Einstellen der Angriffsgeschwindigkeit eines hydrophilen Lösungsmittels auf ein hydrophiles Polymer  
10 durch Wahl der Schichtdicke und/oder des Molekulargewichtes des hydrophoben Materials.

## GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 9. Januar 1990 (09.01.90) eingegangen  
ursprüngliche Ansprüche 1-22 durch geänderte Ansprüche 1-19 ersetzt(6 Seiten)]

1. Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit eines hydrophilen Polymers gegenüber hydrophilen Lösungsmitteln durch mindestens teilweise Beschichten des Polymers mit einem filmbildenden hydrophoben Material, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des Polymers und/oder des hydrophoben Materials und/oder die gemeinsame Grenzfläche zwischen Polymer und dem hydrophoben Material chemisch und/oder physikalisch aktiviert wird, und/oder dass die gemeinsame Grenzfläche durch einen Haftvermittler ersetzt wird, um die Haftung der Beschichtung auf dem Polymer mindestens teilweise zu erhöhen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Haftverbesserung der filmartigen Beschichtung mindestens dem hydrophoben Material und/oder dessen Lösung vor dem Beschichten ein Haftvermittler zugesetzt wird, welcher das Polymer wenigstens teilweise anlässt oder quillt oder welcher chemisch mit dem Polymer reagiert.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftvermittler Dimethylsulfoxid verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Haftverbesserung der filmartigen Beschichtung vor Auftrag der Beschichtung mindestens das Polymer mittels einer Koronabehandlung einer Elektro-

nen- und/oder Ioneneinwirkung ausgesetzt wird, wodurch das Polymer im wesentlichen auf seiner Oberfläche physikalisch und/oder chemisch aktiviert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und nach Anspruch 4.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material in einem Lösungsmittel, welches im wesentlichen nur das hydrophobe Material löst, nicht aber das zu beschichtende Material, in Lösung gebracht wird und anschliessend entweder durch Tauchen des Polymers in die Lösung, oder durch Aufspritzen, oder durch Giesen, oder durch Fluten, oder durch Aufwalzen auf das Polymer aufgetragen wird, um dann, nach Entfernen des Lösungsmittels, einen mindestens nahezu dichten filmartigen Ueberzug zu bilden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material in Chloroform und/oder Trichlorbenzol gelöst wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material in dispergierter Form auf das Polymer aufgetragen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material, in Schmelze gebracht, auf das Polymer aufextrudiert wird oder dass die Beschichtung des Polymers durch Coextrusion von Polymer und hydrophobem Material er-

folgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das hydrophobe Material, in Pulverform gebracht, mittels Wirbels intern oder elektrostatisch auf dem Polymer aufgetragen wird und anschliessend die Filmbildung unter Einfluss von Wärme und/oder Strahlung erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer im wesentlichen aus mindestens einem der nachfolgenden Materialien besteht:

- Stärke
- plastifizierte Stärke
- Gelatine
- einem tierischen oder pflanzlichen Protein
- einem Derivat eines Proteins
- Zellulose
- einem Derivat der Zellulose
- einem Kohlehydrat
- Vinylacetat
- Acrylsäurepolymer
- Polyvinylpyrrolidon.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer im wesentlichen aus plastifizierter Stärke besteht, welche durch Zuführen von mechanischer und/oder thermischer Energie hergestellt wird.

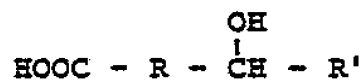
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, zur Erhöhung der Beständigkeit gegenüber mindestens einem der nachfolgenden Lösungsmittel:

- Dimethylsulfoxid
- Wasser
- heisses Wasser
- Kalilauge
- Ammoniak
- Chloralhydrat
- Formamid
- wässrige Lösung von Kupfer-Aethylen-Diamin
- im wesentlichen ein 1 : 1-Gemisch aus N-Aethylen-pyridiniumchlorid und Dimethylsulfoxid
- Pyridin
- Dimethylformamid.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung im wesentlichen aus mindestens einem aliphatischen Polyester besteht.

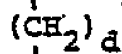
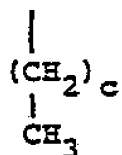
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mindestens eine Polyhydroxycarbonsäure umfasst.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mindestens eine Polyhydroxycarbonsäure umfasst, hergestellt aus mindestens einer Hydroxycarbonsäure der nachstehenden Formel:

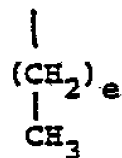


mit  $\text{R} = - (\text{CH}_2)_a -$ , wobei  $a = 0, 1, 2, 3 \dots, 30$ ;

$- \text{CH} - (\text{CH}_2)_b -$ , wobei  $b$  und/oder  $c = 0, 1, 2 \dots, 30$ ;



$- \text{C} - (\text{CH}_2)_f -$ , wobei  $d, e$  und/oder  $f = 0, 1, 2, 3 \dots, 30$ ;



und  $\text{R}' = - \text{H}; - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}_3$ , wobei  $m = 0, 1, 2, 3 \dots, 30$ ;

und/oder hergestellt aus mindestens einem entsprechenden Lacton.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, im wesentlichen umfassend eine Beschichtung aus mindestens einem der nachfolgenden Materialien:

- Polyglykolsäure
- Polyhydroxybuttersäure
- Polyhydroxypropionsäure
- Polymilchsäure
- Polyhydroxyvaleriansäure

und/oder einem Copolymer davon.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung mindestens einen der folgenden Stoffe umfasst:

- Zein, ein hydrophobes Protein
- Chitin
- natürliche Fette und/oder Wachse
- Paraffin

19. Verwendung des Verfahrens nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, für das Einstellen der Angriffsgeschwindigkeit eines hydrophilen Lösungsmittels auf ein hydrophiles Polymer durch Wahl der Schichtdicke und/oder des Molekulargewichtes des hydrophoben Materials.



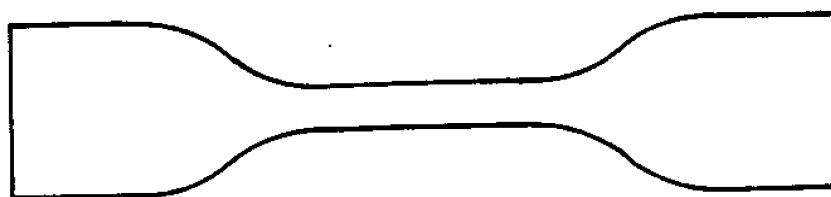
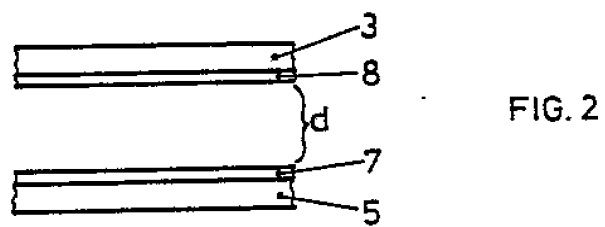
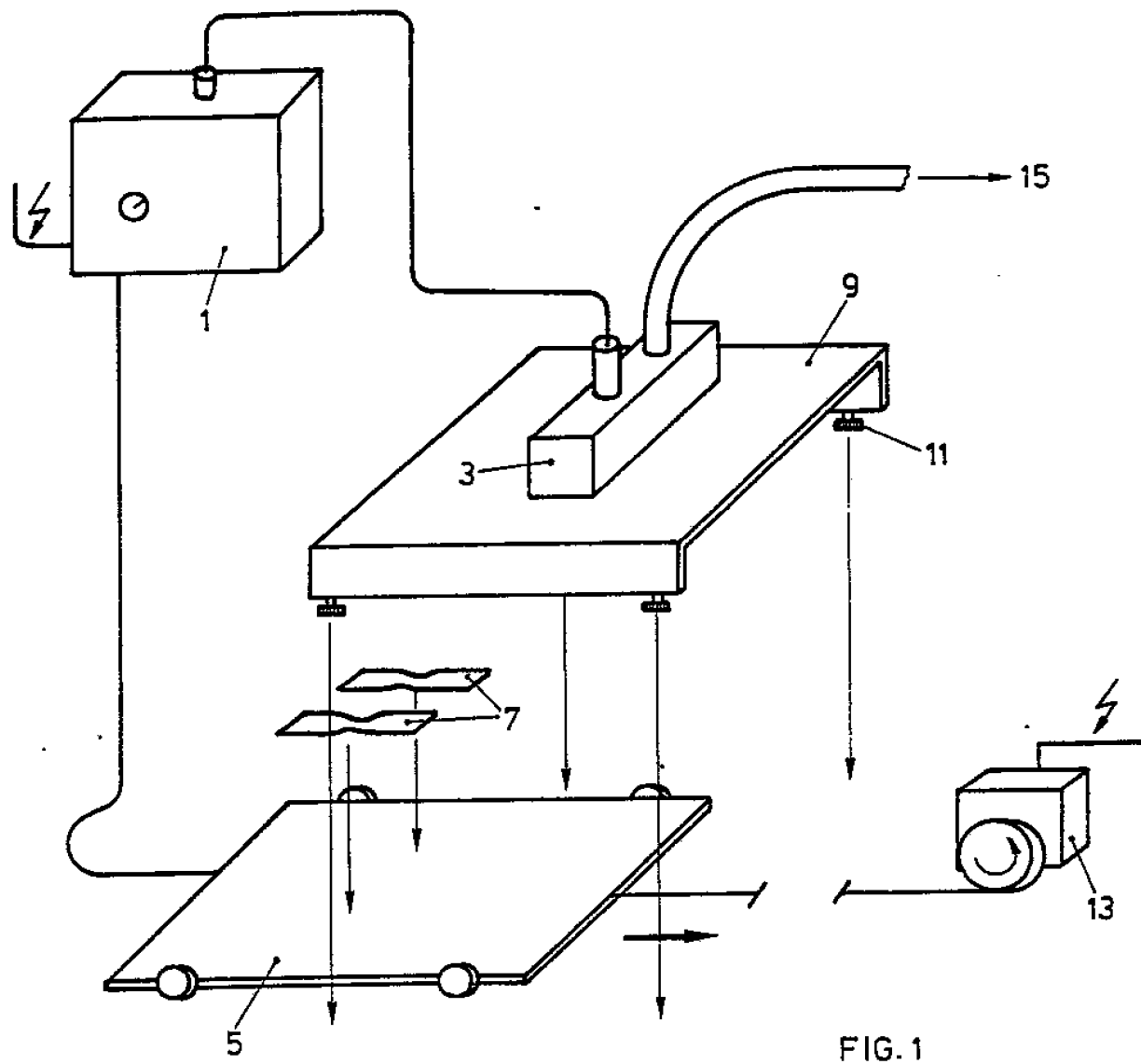
## IN ARTIKEL 19 GENANNT ERKLÄRUNG

Gemäss dem Recherchenbericht und den darin zitierten Entgegenhaltungen ist der Gegenstand der Ansprüche 1 und 10 vollständig vorbeschrieben. Entsprechend sind somit mit hydrophoben Materialien beschichtete hydrophile Polymere bekannt, womit auch die Ansprüche 1 bis 9 in der vorliegenden Form als Stoffschutz nicht weiter aufrechtzuerhalten sind.

Um die erhöhte Beständigkeit der hydrophilen Polymere zu erhalten, ist es wesentlich, dass beim Beschichten mit dem hydrophoben Material Hilfsmassnahmen zu ergreifen sind, um die Haftung der Beschichtung auf dem hydrophilen Material mindestens ausreichend auszugestalten. Diese Massnahmen, die ursprünglich in den Ansprüchen 16 und 19 beansprucht worden sind, wurden für die Neuformulierung des Anspruches 1 berücksichtigt. Diese Hilfsmassnahmen sind aber in keiner Entgegenhaltung im Zusammenhang mit der gestellten Aufgabe offenbart.

Alle übrigen erfindungswesentlichen Merkmale und Massnahmen beim Beschichten wurden neu in Abhängigkeit zum unabhängigen Anspruch 1 gebracht. Sämtliche Merkmale und Massnahmen sind in der ursprünglichen Anmeldung enthalten, womit die neuen Ansprüche nicht über den Gegenstand der ursprünglichen Anmeldung hinausgehen.

1/7



2/7

Fig. 4

Stärkeproben- nummer	Geräte- stufe	Abstand d in mm	Behandlungs- zeit in Sekunden	Hafttest in Gramm unbehand. Zone	Zone	Wassertest in Stunden
K 1	4	1.5	1.6	< 110	260	min. 24
K 2	4	1.5-0.5	1	< 110	420	"
K 3	4	1.3	1.6	< 50	280	"
K 4	4	0.5	1	< 50	440	"
K 5	4	0-1	0.8	< 110	785	"
K 6	4	0.8	0.5	< 230	650	"
K 7	4	0.2-0.3	0.4	< 160	710	"
K 8	2	1.5	2	< 140	680	"
K 9	2	1.5	1.2	< 140	870	"
K10	2	0.5	1.2	< 180	790	"
K11	2	0.3-0.5	0.5	< 110	340	"

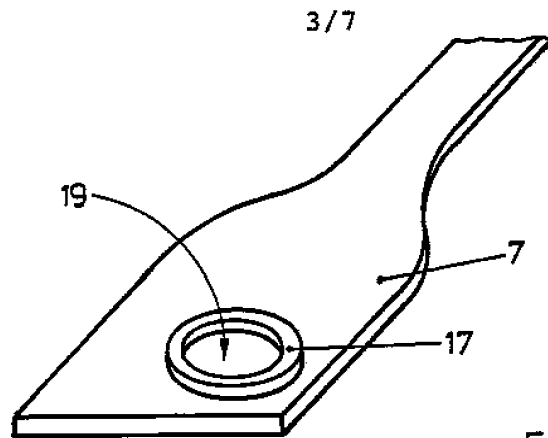


FIG. 5

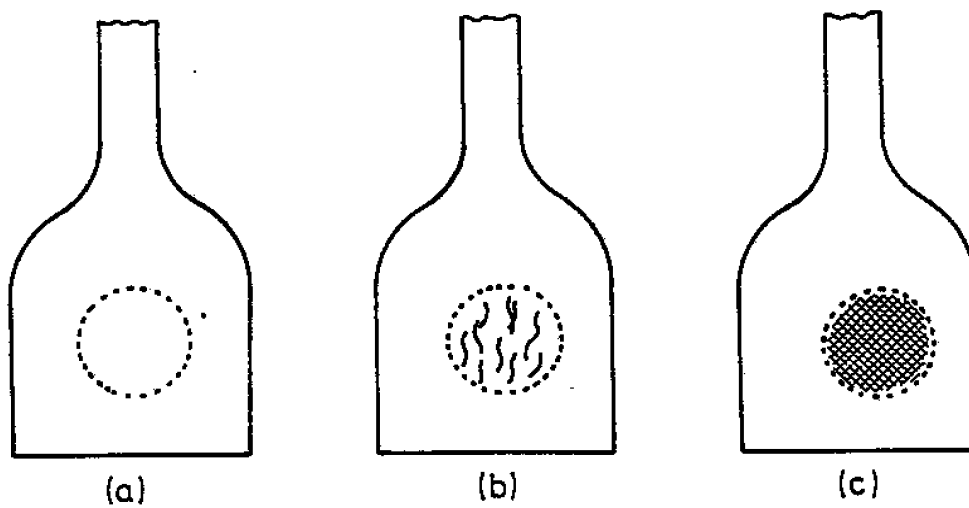


FIG. 6

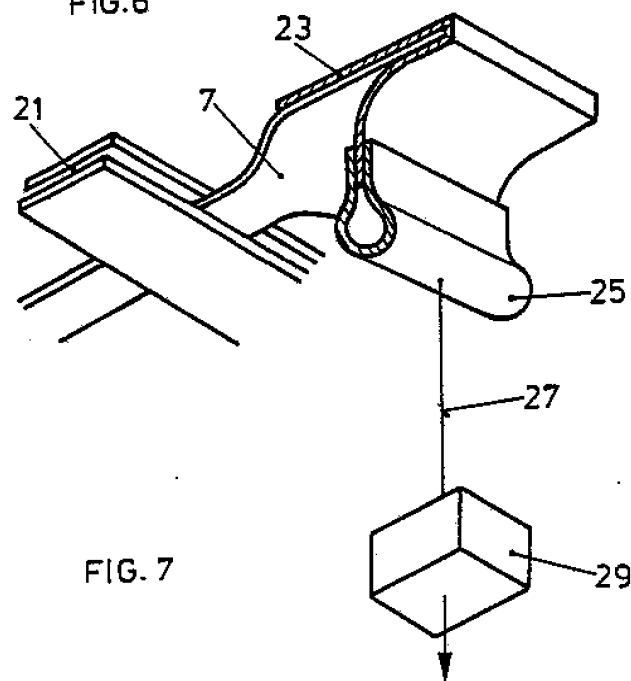
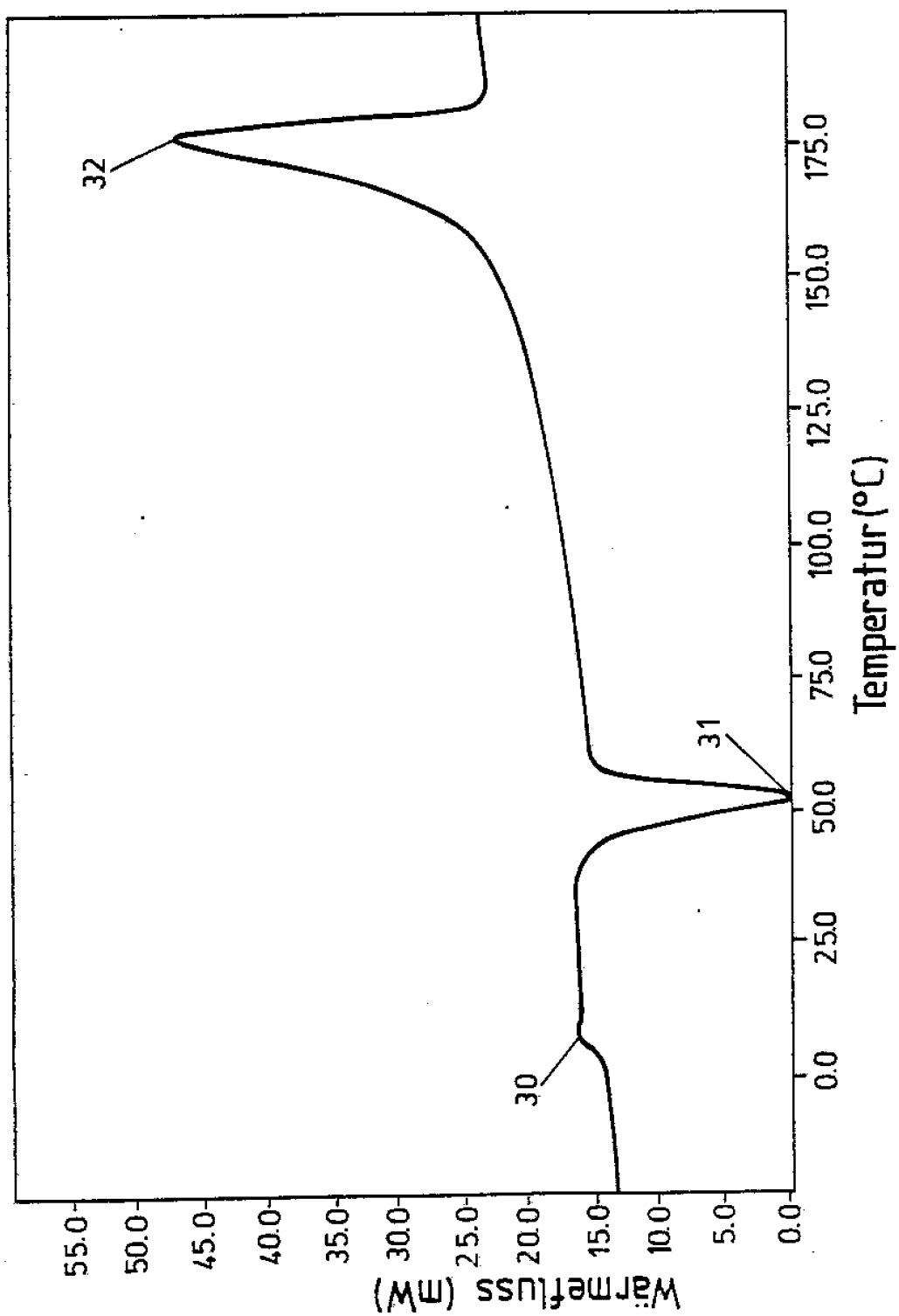


FIG. 7

Fig. 8

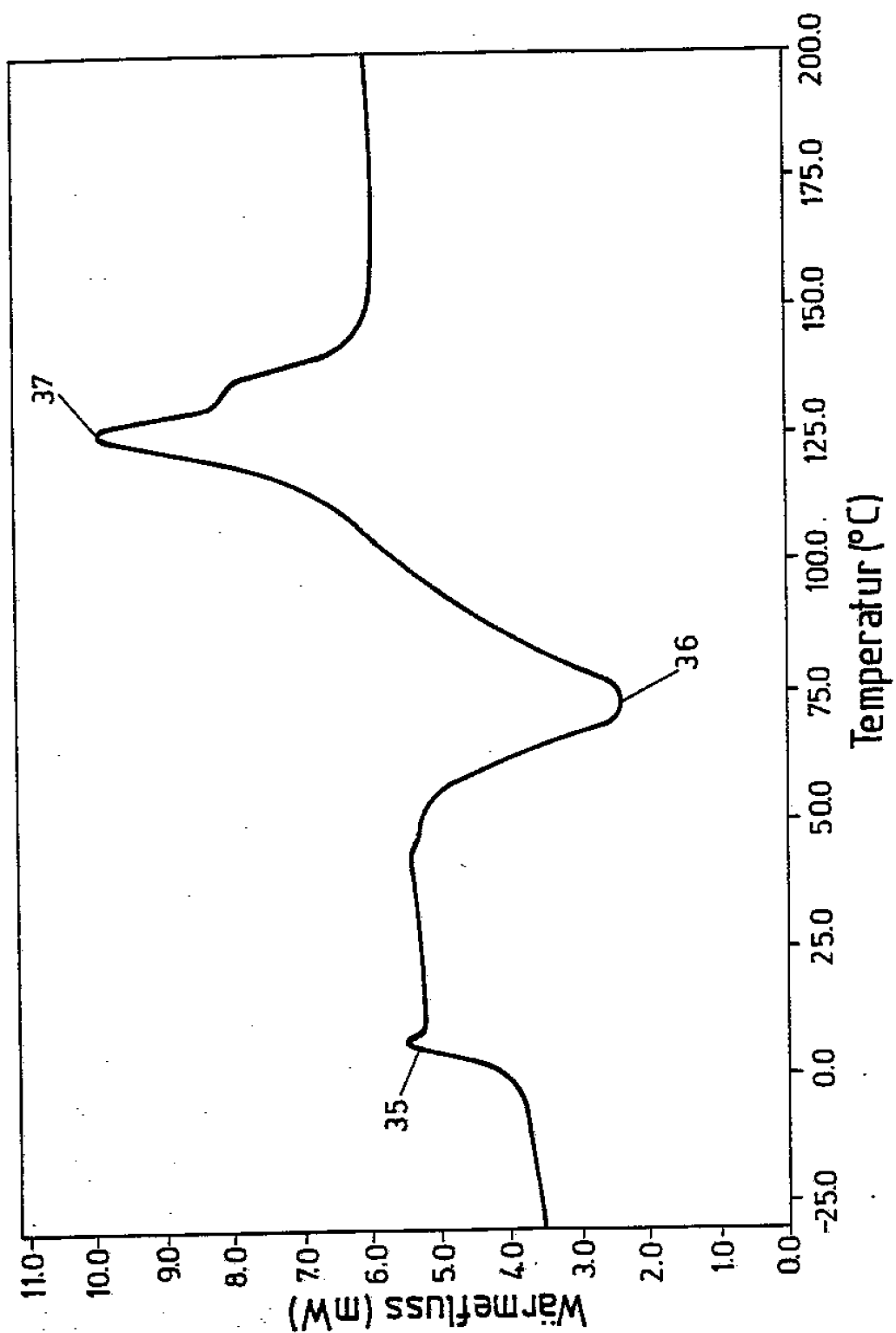
Stärkeproben- nummer	1. Schicht CHCl <sub>3</sub> -Lösung (%) DMSO/(%) PHB	Tauchzeit 1. Schicht	2. und 3. Schicht CHCl <sub>3</sub> + 5% PHB	Hafttest (g) unbehandelte Zone	Hafttest (g) behandelte Zone	H <sub>2</sub> O-Test in Stunden	Bemer- kungen
1A	0.5	30"	sofort	ca. 350	770	min. 24	
1B	0.5	30"	"	< 110	405	"	
2A	0.5	1"	nach 24Std.	< 110	240	"	
2B	0.5	30"	"	< 110	295	"	
3A	1	1"	sofort	ca. 400	> 600	"	*
4A	1	1"	nach 24Std.	ca. 200	750	"	*
4B	1	30"	"	ca. 200	> 595	"	*
5A	3	1"	sofort	ca. 400	> 710	"	*
5B	3	30"	"	ca. 340	> 770	"	*
6A	3	1"	nach 24Std.	< 110	> 595	"	*
6B	3	30"	"	< 110	> 570	"	*

\* Film gerissen

5/7  
FIG. 9

6/7

FIG. 10



7/7

Fig 11

Proben-Nummer	11	12	13	31	32	33	51	52	53
(%) HBB/PIV in $\text{CHCl}_3$ -Lösung	1	1	1	3	3	3	5	5	5
Anzahl Taucher	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Zeit bis sichtbare Blaufärbung	sofort	sofort	20"	3'	20'	4h	45'	> 12h	> 12h